

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-091640

(43)Date of publication of application : 25.03.2004

(51)Int.Cl. C08F299/00
C08F290/04

(21)Application number : 2002-254838

(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 30.08.2002

(72)Inventor : KANEKO HIDEYUKI

KOJO SHINICHI

MATSUO SHINGO

KAWAHARA NOBUO

MATSUKI TOMOAKI

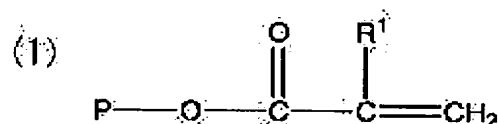
KASHIWA NORIO

(54) GRAFT POLYMER HAVING POLYOLEFIN SKELETON

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a graft polymer having various polyolefins without being limited to polypropylene-based polymers having narrow molecular weight distributions (Mw/Mn) obtained by living polymerization, and introduced to the side chains, and further having polyolefin segments with good molding processability; and to provide a method for producing the graft polymer.

SOLUTION: The graft polymer is obtained by polymerizing a polyolefin macromonomer (A) represented by general formula (1) [wherein, R¹ is a hydrogen atom or a methyl group; P is a polymer chain obtained by homo-polymerizing or co-polymerizing an olefin represented by CH₂=CHR₂ (R₂ is a 1-20C hydrocarbon group, a hydrogen atom or a halogen atom) and having an acryloyl group or a methacryloyl group at the terminal of the polyolefin chain P], or copolymerizing at least one kind selected from an organic compound having at least one carbon-carbon unsaturated bond therewith.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.07.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

24.10.2006

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(51) Int. Cl. 7

C 0 8 F 299/00

C 0 8 F 290/04

F I

C 0 8 F 299/00

C 0 8 F 290/04

テーマコード(参考)

4 J 0 2 7

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全29頁)

(21) 出願番号 特願2002-254838 (P2002-254838)

(22) 出願日 平成14年8月30日 (2002. 8. 30)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都港区東新橋一丁目5番2号

(72) 発明者 金子 英之

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

(72) 発明者 古城 真一

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

(72) 発明者 松尾 真吾

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

(72) 発明者 川原 信夫

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

最終頁に続く

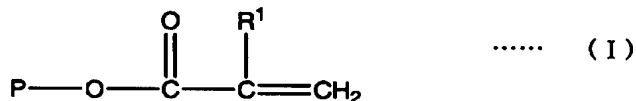
(54) 【発明の名称】 ポリオレフィン骨格を有するグラフトポリマー

(57) 【要約】

【課題】リビング重合によって得られる分子量分布 (M_w/M_n) の狭いポリプロピレン系重合体に限定されることなく様々な種類のポリオレフィンを側鎖に導入した、成形加工性の良好なポリオレフィンセグメントを有するグラフトポリマー、およびその製造方法を提供すること。

【解決手段】下記一般式 (I) で表される、ポリオレフィン鎖 P の末端にアクリロイル基またはメタクリロイル基を有するポリオレフィンマクロモノマー (A)

【化1】



10

〔式 (I) 中、 R^1 は水素原子またはメチル基であり、P は $\text{CH}_2=\text{CHR}^2$ (R^2 は炭素原子数が1~20の炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子) で示されるオレフィンを単独重合または共重合させてなるポリマー鎖である〕

を重合、または炭素-炭素不飽和結合を少なくとも一つ有する有機化合物から選ばれる1種以上のモノマー (B) を共重合することより得られるグラフトポリマー。

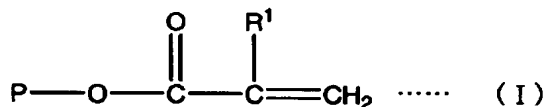
【選択図】なし。

【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)で表される、ポリオレフィン鎖Pの末端にアクリロイル基またはメタクリロイル基を有するポリオレフィンマクロモノマー(A)

【化1】



〔式(1)中、R¹は水素原子またはメチル基であり、PはCH₂=CHR²(R²は炭素原子数が1~20の炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子)で示されるオレフィンを単独重合または共重合させてなるポリマー鎖である〕を重合することより得られるポリオレフィン骨格を有するグラフトポリマー。

【請求項2】

上記一般式(1)で表される、ポリオレフィン鎖Pの末端にアクリロイル基またはメタクリロイル基を有するポリオレフィンマクロモノマー(A)、および炭素-炭素不飽和結合を少なくとも一つ有する有機化合物から選ばれる1種以上のモノマー(B)を共重合することより得られるポリオレフィン骨格を有するグラフトポリマー。

【請求項3】

ポリオレフィン鎖Pの分子量分布(Mw/Mn)が、1.5以上である請求項1および2に記載のグラフトポリマー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、無極性のポリオレフィンを側鎖に持つグラフトポリマーに関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)などのポリオレフィンは、軽量かつ安価な上に、優れた物性と加工性を持つという特性を有する反面、印刷性、塗装性、耐熱性、耐衝撃性および他の極性を有するポリマーとの相溶性などの高機能性を付与するという観点ではその高い化学的安定性が妨げとなっている。この欠点を補い、ポリオレフィンに機能性を持たせる方法として、例えばラジカル重合法によりオレフィンと酢酸ビニル、メタクリル酸エステルなどの極性モノマーを共重合する方法や、過酸化物の存在下にポリオレフィンに無水マレイン酸などの極性モノマーをグラフトさせる方法が知られている。しかしながら、これらの方法は得られるポリマー中におけるポリオレフィン部分の構造を精密に制御することが困難であり、ポリオレフィン本来の優れた物性を保持するには不十分であった。

【0003】

構造が精密に制御されたポリオレフィン部分を有し、かつポリオレフィンのみでは発現し得ない機能を有するポリマーを製造する手段の一つとして、末端に重合性のビニル結合を有するポリオレフィンマクロモノマーを用い、それを単独重合あるいは官能基を持った様々なビニルモノマーと共重合させることによりポリオレフィン側鎖を有するグラフトポリマーとする方法が知られている。このようなグラフトポリマーの製造法としては、例えば特開平10-182766号公報には、リビング重合法を利用して合成したポリプロピレン系マクロモノマーを用いた方法が記載されている。

【0004】

このようなリビング重合を用いた方法では、ポリオレフィンの分子量分布(Mw/Mn)は約1になる。しかしながら重合体の成形加工面を考えるとポリオレフィンセグメントの分子量分布(Mw/Mn)は大きいことが好ましく、リビング重合法によって得られるポリオレフィンマクロモノマーを用いてグラフトポリマーを製造する方法はポリオレフィン

セグメントに期待される成形加工性の点で充分満足すべき方法とは言い難い。しかも、特開平 10-182766 号公報に記載の方法ではオレフィン重合触媒として特定の構造を有するバナジウム化合物を用いるために製造できるポリオレフィンマクロモノマーの種類はポリプロピレン系重合体に限られている。

【 0 0 0 5 】

【 発 明 が 解 決 し よ う と す る 課 題 】

かかる現状に鑑みて本発明者らは鋭意検討の結果、ポリオレフィン製造用触媒として工業的に広く用いられている固体状チタン触媒やメタロセン触媒などに代表される遷移金属化合物を成分として含有する配位重合触媒により製造したポリオレフィンマクロモノマーを用いることにより、リビング重合によって得られる分子量分布 (M_w/M_n) の狭いポリプロピレン系重合体に限定されることなく様々な種類のポリオレフィンを側鎖に導入した、成形加工性の良好なポリオレフィンセグメントを有するグラフトポリマー、およびその製造方法を発明するに至った。

【 0 0 0 6 】

【 課 題 を 解 決 す る た め の 手 段 】

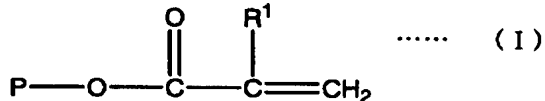
以下、本発明のグラフトポリマーの製造法について具体的に説明する。

本発明のグラフトポリマーは、ポリオレフィンマクロモノマー (A) 単独、またはポリオレフィンマクロモノマー (A) を炭素-炭素不飽和結合を少なくとも一つ有する有機化合物から選ばれる 1 種以上のモノマー (B) と組み合わせて、ラジカル重合またはアニオン重合、配位重合等によって重合させて得ることができる。

先ずは、本発明に係るポリオレフィンマクロモノマー (A)、およびその製造法について説明する。本発明に係る、下記一般式 (I) で表されるポリオレフィンマクロモノマー (A) は、

【 0 0 0 7 】

【 化 2 】



〔 式 (I) 中、 R^1 は水素原子またはメチル基であり、 P は $\text{CH}_2=\text{CHR}^2$ (R^2 は炭素原子数が 1~20 の炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子) で示されるオレフィンを単独重合または共重合させてなるポリマー鎖である) 〕

は、下記一般式 (II) で表される、ポリオレフィン鎖 P の末端に水酸基を有するポリオレフィンを製造する工程と、

【 0 0 0 8 】

【 化 3 】



〔 式 (II) 中の P は、一般式 (I) における P の定義と同一である 〕

前記工程で得られたポリオレフィン鎖 P の末端水酸基をアクリロイル基またはメタクリロイル基に変換する工程を順次実施することにより製造できる。

【 0 0 0 9 】

末端に水酸基を有するポリオレフィンの製造

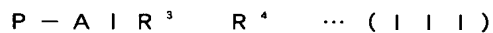
末端に水酸基を有するポリオレフィンは、例えばオレフィン重合触媒の存在下に末端修飾ポリオレフィンを製造し、次いで該末端修飾ポリオレフィンの末端基と官能基構造を有する化合物との置換反応を行った後加溶媒分解するか、または、該末端修飾ポリオレフィンの末端基を加溶媒分解により官能基を形成する構造を有する化合物との置換反応を行った後加溶媒分解することにより製造することができる。

以下、末端修飾ポリオレフィンの製造および該末端修飾ポリオレフィンを末端に水酸基を有するポリオレフィン(11)に変換する工程に分けて詳述する。

【0010】

〔末端修飾ポリオレフィンの製造〕

末端修飾ポリオレフィンは、例えば次の一般式(111)を有する。



(式中、Pは $CH_2=CHR^2$ で示されるオレフィンを単独重合または共重合させてなるポリマー鎖である。 R^3 、 R^4 は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1~20の炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子であり、 R^2 は、炭素原子数1~20の炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子である。)まず、一般式(111)で表される末端修飾ポリオレフィンに代表される末端修飾ポリオレフィンの製造に用いられるオレフィン重合触媒について説明する。末端修飾ポリオレフィンの製造に用いられるオレフィン重合触媒は、従来公知のいずれの触媒であってもよい。従来公知の触媒としては、例えばマグネシウム担持型チタン触媒、メタロセン触媒、ポストメタロセン触媒などが挙げられる。以下これらの触媒について述べる。

10

【0011】

〔マグネシウム担持型チタン触媒〕

例として固体状チタン触媒成分(a)および有機金属化合物触媒成分(b)とからなる重合触媒について述べる。

【0012】

20

〔固体状チタン触媒成分(a)〕

オレフィン重合触媒を形成する固体状チタン触媒成分(a)は、下記のようなマグネシウム化合物、チタン化合物および電子供与体(i)を接触させることにより調製することができる。

【0013】

マグネシウム化合物として還元能を有するマグネシウム化合物および還元能を有しないマグネシウム化合物が挙げられる。還元能を有するマグネシウム化合物としては、例えば下式で表される有機マグネシウム化合物が挙げられる。



式中、nは $0 \leq n < 2$ であり、Rは水素または炭素原子数1~20のアルキル基、アリール基またはシクロアルキル基であり、nが0である場合2個のRは同一でも異なってもよい。Xはハロゲンである。このような還元能を有する有機マグネシウム化合物として具体的には、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジプロピルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジアミルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジデシルマグネシウム、オクチルブチルマグネシウム、エチルブチルマグネシウムなどのアルキルマグネシウム化合物；エチル塩化マグネシウム、プロピル塩化マグネシウム、ブチル塩化マグネシウム、ヘキシル塩化マグネシウム、アミル塩化マグネシウムなどのアルキルマグネシウムハライド；ブチルエトキシマグネシウム、エチルブトキシマグネシウム、オクチルブトキシマグネシウムなどのアルキルマグネシウムアルコキシド、ブチルマグネシウムハイドライド、水素化マグネシウムなどが挙げられる。

40

【0014】

その他、金属マグネシウムを用いることもできる。還元能を有しないマグネシウム化合物としては、体的に、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、沃化マグネシウム、弗化マグネシウムなどのハロゲン化マグネシウム；メトキシ塩化マグネシウム、エトキシ塩化マグネシウム、イソプロポキシ塩化マグネシウム、ブトキシ塩化マグネシウム、オクトキシ塩化マグネシウムなどのアルコキシマグネシウムハライド；フェノキシ塩化マグネシウム、メチルフェノキシ塩化マグネシウムなどのアリロキシマグネシウムハライド；ジエトキシマグネシウム、ジイソプロポキシマグネシウム、ジブトキシマグネシウム、ジ-n-オクトキシマグネシウム、ジ-2-エチルヘキソキシマグネシウム、メトキシエトキシマグネシウムなどのジアルコキシマグネシウム；ジフェノキシマグネシウム、ジメチルフェノ

50

キシマグネシウム、フェノキシメチルフェノキシマグネシウムなどのジアリロキシマグネシウム、ラウリン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウムなどのマグネシウムのカルボン酸塩などが挙げられる。

【 0 0 1 5 】

これら還元能を有しないマグネシウム化合物は、上述した還元能を有するマグネシウム化合物から誘導した化合物、あるいは触媒成分の調製時に誘導した化合物であってもよい。還元能を有しないマグネシウム化合物を、還元能を有するマグネシウム化合物から誘導するには、例えば還元能を有するマグネシウム化合物を、ポリシロキサン化合物、ハロゲン含有シラン化合物、ハロゲン含有アルミニウム化合物、エステル、アルコール、ハロゲン含有化合物、あるいはOH基や活性な炭素-酸素結合を有する化合物と接触させればよい

10

なお上記の還元能を有するマグネシウム化合物および還元能を有しないマグネシウム化合物は、アルミニウム、亜鉛、ホウ素、ベリリウム、ナトリウム、カリウムなどの他の金属との錯化合物、複化合物を形成していてもよく、あるいは他の金属化合物との混合物であってもよい。さらに、マグネシウム化合物は単独であってもよく、上記の化合物を2種以上組み合わせてもよい。

【 0 0 1 6 】

上記のようなマグネシウム化合物のうち、マグネシウム化合物が固体である場合には、電子供与体(i)を用いて液体状態にすることができる。この電子供与体(i)としては、アルコール類、エステル類、エーテル類、フェノール類、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸類、有機酸ハライド類、酸アミド類、酸無水物類、アルコキシシラン類などの含酸素電子供与体；アンモニア類、アミン類、ニトリル類、ピリジン類、イソシアネート類などの含窒素電子供与体などが挙げられる。

20

【 0 0 1 7 】

具体的には、アルコール類としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、オクタデシルアルコール、オレイルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、クミルアルコール、イソプロピルアルコール、イソプロピルベンジルアルコールなどの炭素原子数1~18のアルコール類；トリクロロメタノール、トリクロロエタノール、トリクロロヘキサノールなどの炭素原子数1~18のハロゲン含有アルコール類；2-プロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、2-エトキシプロパノール、3-エトキシプロパノール、1-メトキシブタノール、2-メトキシブタノール、2-エトキシブタノールなどのアルコキシアルコール類などが挙げられる。

30

【 0 0 1 8 】

エステル類としては、ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン、クマリン、フタリド、炭酸エチルなどの炭素原子数2~18の有機酸エステル；チタン酸エステル、バナジン酸エステル、ニオブ酸エステル、ジルコニウム酸エステルなどの金属酸エステル；オルトチタン酸メチル、オルトチタン酸エチル、オルトチタン酸n-プロピル、オルトチタン酸i-プロピル、オルトチタン酸n-ブチル、オルトチタン酸i-ブチル、オルトチタン酸n-アミル、オルトチタン酸2-エチルヘキシル、オルトチタン酸n-オクチル、オルトチタン酸フェニル、オルトチタン酸シクロヘキシルなどのオルトチタン酸エステル；ポリチタン酸メチル、ポリチタン酸エチル、ポリチタン酸n-プロピル、ポリチタン酸i-プロピル、ポリチタン酸n-ブチル、ポリチタン酸i-ブチル、ポリチタン酸n-アミル、ポリチタン酸2-エチルヘキシル、ポリ

40

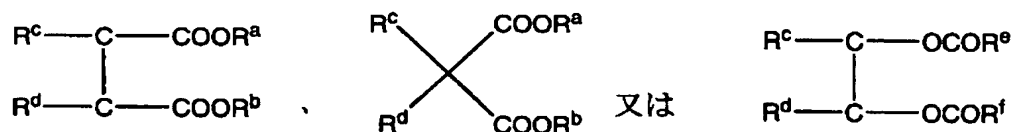
50

チタン酸 *n*-オクチル、ポリチタン酸フェニル、ポリチタン酸シクロヘキシルなどのポリチタン酸エステル；チタン酸エステルのチタンをバナジウム、ニオブまたはジルコニウムに置換えたバナジン酸エステル、ニオブ酸エステル、ジルコニウム酸エステルなどが挙げられる。

さらにエステル類として、下記式で表される骨格を有する多価カルボン酸エステルが挙げられる。

【 0 0 1 9 】

【 化 4 】



10

(式中、 R^a は置換または非置換の炭化水素基、 R^b 、 R^c 、 R^d は水素原子または置換または非置換の炭化水素基、 R^e 、 R^f は水素原子あるいは置換または非置換の炭化水素基を示し、好ましくはその少なくとも一方は置換または非置換の炭化水素基である。また、 R^c と R^d とは互いに連結されて環状構造を形成していてもよい。炭化水素基 $R^a \sim R^f$ が置換されている場合の置換基は、N、O、Sなどの異原子を含み、例えばC-O-C、COOR、COOH、OH、SO₂H、-C-N-C-、NH₂などの基を有する。)

20

このような多価カルボン酸エステルとして具体的には、脂肪族ポリカルボン酸エステル、脂環族ポリカルボン酸エステル、芳香族ポリカルボン酸エステル、異節環ポリカルボン酸エステルなどが挙げられる。

【 0 0 2 0 】

上記一般式で表される骨格を有する多価カルボン酸エステルの好ましい具体例としては、コハク酸ジエチル、コハク酸ジブチル、メチルコハク酸ジエチル、メチルコハク酸ジアリール、 α -メチルグルタル酸ジイソブチル、 β -メチルグルタル酸ジイソプロピル、メチルマロン酸ジイソブチル、エチルマロン酸ジブチル、エチルマロン酸ジエチル、イソプロピルマロン酸ジエチル、イソプロピルマロン酸ジブチル、ブチルマロン酸ジブチル、フェニルマロン酸ジブチル、ジエチルマロン酸ジエチル、ジブチルマロン酸ジブチル、ジブチルマロン酸ジエチル、マレイン酸 *n*-ブチル、メチルマレイン酸ジブチル、ブチルマレイン酸ジブチル、フマル酸ジ 2-エチルヘキシル、シクロヘキセンカルボン酸ジ *n*-ヘキシル、ナジック酸ジエチル、テトラヒドロフタル酸ジイソプロピル、フタル酸ジエチル、フタル酸モノエチル、フタル酸ジプロピル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジイソプロピル、フタル酸エチルイソブチル、フタル酸ジ *n*-ブチル、フタル酸ジ *n*-ヘブチル、フタル酸ジ *n*-オクチル、フタル酸ジ 2-エチルヘキシル、フタル酸ジ (2-メチルペンチル)、フタル酸ジ (3-メチルペンチル)、フタル酸ジ (4-メチルペンチル)、フタル酸ジ (2, 3-ジメチルブチル)、フタル酸ジ (3-メチルヘキシル)、フタル酸ジ (4-メチルヘキシル)、フタル酸ジ (5-メチルヘキシル)、フタル酸ジ (3-エチルペンチル)、フタル酸ジ (3, 4-ジメチルペンチル)、フタル酸ジ (2, 4-ジメチルペンチル)、フタル酸ジ (2-メチルヘキシル)、フタル酸ジ (2-メチルオクチル)、フタル酸ジデシル、フタル酸ジフェニル、これらフタル酸ジエステルの混合物、ナフタレンジカルボン酸ジエチル、ナフタレンジカルボン酸ジブチル、トリメリット酸トリエチル、トリメリット酸トリブチル、3, 4-フランジカルボン酸ジブチル、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジブチル、セバシン酸ジオクチル、セバシン酸ジブチルなどが挙げられる。

30

40

【 0 0 2 1 】

特に好ましい具体例としては、マレイン酸 *n*-ブチル、メチルマロン酸ジイソブチル、シクロヘキセンカルボン酸ジ *n*-ヘキシル、ナジック酸ジエチル、テトラヒドロフタル酸ジイソプロピル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジ *n*-ブチル、フタ

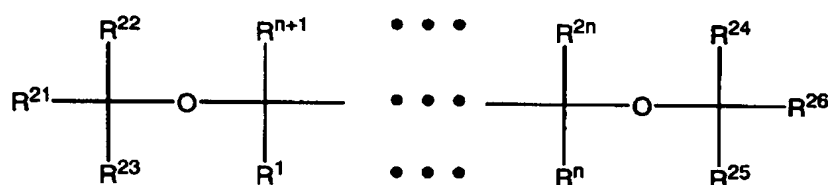
50

【 0 0 2 2 】

10

【 0 0 2 3 】

【化 5】



20

(式中、 n は $2 \leq n \leq 10$ の整数であり、 $R^1 \sim R^{2.6}$ は炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、イオウ、リン、ホウ素およびケイ素から選択される少なくとも1種の元素を有する置換基であり、任意の $R^1 \sim R^{2.6}$ 、好ましくは $R^1 \sim R^{2.6}$ は共同してベンゼン環以外の環を形成していてもよく、また主鎖中には炭素以外の原子が含まれていてもよい。)

【 0 0 2 4 】

30

40

50

3-ジエトキシプロパン、2, 2-ジイソブチル-1, 3-ジブトキシプロパン、2-イソブチル-2-イソプロピル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジ-*s*-ブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジ-*t*-ブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジネオペンチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソペンチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-フェニル-2-ベンジル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシル-2-シクロヘキシルメチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 3-ジフェニル-1, 4-ジエトキシブタン、2, 3-ジシクロヘキシル-1, 4-ジエトキシブタン、2, 2-ジベンジル-1, 4-ジエトキシブタン、2, 3-ジシクロヘキシル-1, 4-ジエトキシブタン、2, 3-ジイソプロピル-1, 4-ジエトキシブタン、2, 2-ビス(*p*-メチルフェニル)-1, 4-ジメトキシブタン、2, 3-ビス(*p*-クロロフェニル)-1, 4-ジメトキシブタン、2, 3-ビス(*p*-フルオロフェニル)-1, 4-ジメトキシブタン、2, 4-ジフェニル-1, 5-ジメトキシペンタン、2, 5-ジフェニル-1, 5-ジメトキシヘキサン、2, 4-ジイソプロピル-1, 5-ジメトキシペンタン、2, 4-ジイソブチル-1, 5-ジメトキシペンタン、2, 4-ジイソアミル-1, 5-ジメトキシペンタン、3-メトキシメチルテトラヒドロフラン、3-メトキシメチルジオキサン、1, 2-ジイソブトキシプロパン、1, 2-ジイソブトキシエタン、1, 3-ジイソアミロキシエタン、1, 3-ジイソアミロキシプロパン、1, 3-ジイソネオペンチロキシエタン、1, 3-ジネオペンチロキシプロパン、2, 2-テトラメチレン-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ペンタメチレン-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ヘキサメチレン-1, 3-ジメトキシプロパン、1, 2-ビス(メトキシメチル)シクロヘキサン、2, 8-ジオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、3, 7-ジオキサビシクロ[3, 3, 1]ノナン、3, 7-ジオキサビシクロ[3, 3, 0]オクタン、3, 3-ジイソブチル-1, 5-オキソノナン、6, 6-ジイソブチルジオキシヘプタン、1, 1-ジメトキシメチルシクロペンタン、1, 1-ビス(ジメトキシメチル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(メトキシメチル)ビシクロ[2, 2, 1]ヘプタン、1, 1-ジメトキシメチルシクロペンタン、2-メチル-2-メトキシメチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシル-2-エトキシメチル-1, 3-ジエトキシプロパン、2-シクロヘキシル-2-メトキシメチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジイソブチル-1, 3-ジメトキシシクロヘキサン、2-イソプロピル-2-イソアミル-1, 3-ジメトキシシクロヘキサン、2-シクロヘキシル-2-メトキシメチル-1, 3-ジメトキシシクロヘキサン、2-イソブチル-2-メトキシメチル-1, 3-ジメトキシシクロヘキサン、2-シクロヘキシル-2-エトキシメチル-1, 3-ジエトキシシクロヘキサン、2-シクロヘキシル-2-エトキシメチル-1, 3-ジメトキシシクロヘキサン、2-イソプロピル-2-エトキシメチル-1, 3-ジエトキシシクロヘキサン、2-イソブチル-2-エトキシメチル-1, 3-ジエトキシシクロヘキサン、2-イソブチル-2-エトキシメチル-1, 3-ジメトキシシクロヘキサンなどが挙げられる。

【0025】

またポリエーテルとしては、トリス(*p*-メトキシフェニル)ホスフィン、メチルフェニルビス(メトキシメチル)シラン、ジフェニルビス(メトキシメチル)シラン、メチルシクロヘキシルビス(メトキシメチル)シラン、ジ-*t*-ブチルビス(メトキシメチル)シラン、シクロヘキシル-*t*-ブチルビス(メトキシメチル)シラン、*i*-プロピル-*t*-ブチルビス(メトキシメチル)シランなどを挙げる事ができる。

【0026】

このようなポリエーテル化合物の中では、1, 3-ジエーテル類が好ましく、特に2, 2-ジイソブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソペンチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジシクロヘキシル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ビス(シクロヘキシルメチル)1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-シクロヘキシル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-*s*-ブ

チル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジフェニル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-シクロペンチル-1, 3-ジメトキシプロパンが好ましい。

【0027】

フェノール類としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、ノニルフェノール、クミルフェノール、ナフトールなどの低級アルキル基を有してもよい炭素原子数6～20のフェノールが挙げられる。ケトン類としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ベンゾキノンなどの炭素原子数3～15のケトンが挙げられる。

【0028】

アルデヒド類としては、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、トリアルデヒド、ナフトアルデヒドなどの炭素原子数2～15のアルデヒドが挙げられる。有機酸ハライド類としては、アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス酸クロリドなどの炭素原子数2～15の酸ハライドが挙げられる。

【0029】

酸アミド類としては、酢酸N, N-ジメチルアミド、安息香酸N, N-ジエチルアミド、トルイル酸N, N-ジメチルアミドなどの酸アミドが挙げられる。酸無水物類としては、無水酢酸、無水フタル酸、無水安息香酸などが挙げられる。アミン類としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリベンジルアミン、テトラメチルエチレンジアミンなどが挙げられる。

【0030】

ビリジン類としては、ビリジン、メチルビリジン、エチルビリジン、ジメチルビリジンなどが挙げられる。これらの電子供与体(i)は、1種単独または2種以上組み合わせて用いることができる。これらのうちでも、アルコール類、アルコキシアルコール類、金属酸エステル類が特に好ましく用いられる。固体状マグネシウム化合物の電子供与体(i)による可溶化反応は、固体状マグネシウム化合物と電子供与体(i)とを接触させ、必要に応じて加熱する方法が一般的である。この際、接触温度は0～200℃、好ましくは20～180℃、より好ましくは50～150℃である。

【0031】

また上記の可溶化反応では、炭化水素溶媒等を共存させてもよい。このような炭化水素溶媒として具体的には、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、テトラデカン、灯油などの脂肪族炭化水素類、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタン、シクロヘキセンなどの脂環族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、ジクロロエタン、ジクロロプロパン、トリクロロエチレン、クロロベンゼン、2, 4-ジクロロトルエンなどのハロゲン化炭化水素類などが用いられる。

【0032】

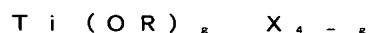
固体状チタン触媒成分(a)の調製に用いられるマグネシウム化合物としては、上述した以外にも多くのマグネシウム化合物が使用できるが、最終的に得られる固体状チタン触媒成分(a)中において、ハロゲン含有マグネシウム化合物の形で存在することが好ましく、従ってハロゲンを含まないマグネシウム化合物を用いる場合には、調製の途中でハロゲン含有化合物と接触反応させることが好ましい。

【0033】

これらの中でも、還元能を有しないマグネシウム化合物を含むことが好ましく、特にハロゲン含有マグネシウム化合物が好ましく、さらにこれらの中でも塩化マグネシウム、アルコキシ塩化マグネシウム、アリロキシ塩化マグネシウムを含むことが好ましい。

【0034】

チタン化合物としては、4価のチタン化合物が好ましく用いられる。このような四価のチタン化合物としては、次式で示される化合物が挙げられる。



式中、Rは炭化水素基であり、Xはハロゲン原子であり、 $0 \leq g \leq 4$ である。このような化合物として具体的には、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 TiI_4 などのテトラハロゲン化チタン； $Ti(OCH_3)Cl_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)Cl_3$ 、 $Ti(O-n-C_4H_9)Cl_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)Br_3$ 、 $Ti(O-is-C_4H_9)Br_3$ などのトリハロゲン化アルコキシチタン； $Ti(OCH_3)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$ 、 $Ti(O-n-C_4H_9)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$ などのジハロゲン化ジアルコキシチタン； $Ti(OCH_3)_3Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ 、 $Ti(O-n-C_4H_9)_3Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Br$ などのモノハロゲン化トリアルコキシチタン； $Ti(OCH_3)_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 、 $Ti(O-n-C_4H_9)_4$ 、 $Ti(O-is-C_4H_9)_4$ 、 $Ti(O-2-エチルヘキシル)$ などのテトラアルコキシチタンなどが挙げられる。

【 0 0 3 5 】

これらの中でもテトラハロゲン化チタンが好ましく、特に四塩化チタンが好ましい。これらのチタン化合物は単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。またチタン化合物は、芳香族炭化水素とともに用いたり、あるいは炭化水素、ハロゲン化炭化水素で希釈して用いてもよい。固体状チタン触媒成分(a)は、上記のようなマグネシウム化合物と、前述したようなチタン化合物および必要に応じて電子供与体(ii)を接触させることにより形成される。

【 0 0 3 6 】

固体状チタン触媒成分 (a) を調製する際には電子供与体 (i i) を用いることが好まし 20
く、電子供与体 (i i) としては、下記のような酸ハライド類、酸アミド類、ニトリル類
、酸無水物、有機酸エステル類、ポリエーテル類などが用いられる。

【 0 0 3 7 】

具体的には、アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス酸クロリドなどの炭素原子数 2 ～ 15 の酸ハライド類；酢酸 N，N-ジメチルアミド、安息香酸 N，N-ジエチルアミド、トルイル酸 N，N-ジメチルアミドなどの酸アミド類、アセトニトリル、ベンゾニトリル、トリニトリルなどのニトリル類；無水酢酸、無水フタル酸、無水安息香酸などの酸無水物、ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサノールカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン、クマリン、フタリド、炭酸エチルなどの炭素原子数 2 ～ 18 の有機酸エステル類が挙げられる。

【 0 0 3 8 】

また有機酸エステル類としては、上述したような多価カルボン酸エステルを好ましい例として挙げることができる。多価カルボン酸エステルとしては、フタル酸ジエステル類が好ましく用いられる。さらに電子供与体 (i i) としては、上述したようなポリエーテルが挙げられる。

【 0 0 3 9 】

ポリエーテルとしては、2, 2-ジイソブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソペンチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジシクロヘキシル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ビス(シクロヘキシルメチル)-1, 3-ジメトキシプロパンなどが好ましく用いられる。

【 0 0 4 0 】

電子供与体 (i i) としては、有機酸エステル類およびポリエーテルが好ましく、芳香族ジエステル類およびポリエーテルがより好ましく用いられる。上記のような電子供与体 (50

i i) は 2 種以上併用することもできる。また上記に例示されたような電子供与体は、最終的に固体状チタン触媒成分 (a) 中に含まれていればよい。したがって固体状チタン触媒成分 (a) を調製する際には、上記に例示されたような化合物そのものを必ずしも用いなくてもよく、固体状チタン触媒成分 (a) を調製する過程でこれらの化合物を生成する他の化合物を用いてもよい。この際も、2 種以上の電子供与体 (i i) が生成するように他の化合物を用いることもできる。

これらの電子供与体 (i i) は、1 種単独または 2 種以上組み合わせて用いることができる。

また上記のようなチタン化合物、マグネシウム化合物および必要に応じて電子供与体 (i i) を接触させる際に、下記のような粒子状担体を用い、担体担持型の固体状チタン触媒成分 (a) を調製することもできる。 10

【 0 0 4 1 】

このような担体としては、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 B_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 TiO_2 、 ZnO 、 Zn_2O 、 SnO_2 、 BaO 、 ThO などの無機担体、スチレンージビニルベンゼン共重合体などの有機担体などが挙げられる。これら担体の中でも、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZnO 、 Zn_2O などが好ましく挙げられる。

なお上記の成分は、例えばケイ素、リン、アルミニウムなどの他の反応試剤の存在下に接触させてもよい。

【 0 0 4 2 】

〔固体状チタン触媒成分 (a) の調製〕

固体状チタン触媒成分 (a) は、上記したようなチタン化合物、マグネシウム化合物および必要に応じて電子供与体 (i i) を接触させることにより製造することができ、公知の方法を含むあらゆる方法により製造することができる。 20

【 0 0 4 3 】

これら固体状チタン触媒成分 (a) の具体的な製造方法を数例挙げて以下に簡単に述べる。

(1) マグネシウム化合物、電子供与体 (i i) および炭化水素溶媒からなる溶液を、有機アルミニウム化合物と接触反応させて固体を析出させた後、または析出させながらチタン化合物と接触反応させる方法。

(2) マグネシウム化合物と電子供与体 (i i) からなる錯体を有機アルミニウム化合物と接触、反応させた後、チタン化合物を接触反応させる方法。 30

(3) 無機担体と有機マグネシウム化合物との接触物に、チタン化合物および好ましくは電子供与体 (i i) を接触反応させる方法。この際、あらかじめ該接触物をハロゲン含有化合物および／または有機アルミニウム化合物と接触反応させてもよい。

(4) マグネシウム化合物、電子供与体 (i i)、場合によってはさらに炭化水素溶媒を含む溶液と無機または有機担体との混合物から、マグネシウム化合物の担持された無機または有機担体を得、次いでチタン化合物を接触させる方法。

(5) マグネシウム化合物、チタン化合物、電子供与体 (i i)、場合によっては更に炭化水素溶媒を含む溶液と無機または有機担体との接触により、マグネシウム、チタンの担持された固体状チタン触媒成分を得る方法。 40

(6) 液状状態の有機マグネシウム化合物をハロゲン含有チタン化合物と接触反応させる方法。

(7) 液状状態の有機マグネシウム化合物をハロゲン含有化合物と接触反応後、チタン化合物を接触させる方法。

(8) アルコキシ基含有マグネシウム化合物をハロゲン含有チタン化合物と接触反応する方法。

(9) アルコキシ基含有マグネシウム化合物および電子供与体 (i i) からなる錯体をチタン化合物と接触反応する方法。

(10) アルコキシ基含有マグネシウム化合物および電子供与体 (i i) からなる錯体を有機アルミニウム化合物と接触後チタン化合物と接触反応させる方法。 50

(1 1) マグネシウム化合物と、電子供与体 (i i) と、チタン化合物とを任意の順序で接触、反応させる方法。この反応は、各成分を電子供与体 (i i) および／または有機アルミニウム化合物やハロゲン含有ケイ素化合物などの反応助剤で予備処理してもよい。

(1 2) 還元能を有しない液状のマグネシウム化合物と液状チタン化合物とを、好ましくは電子供与体 (i i) の存在下で反応させて固体状のマグネシウム・チタン複合体を析出させる方法。

(1 3) (1 2) で得られた反応生成物に、チタン化合物をさらに反応させる方法。

(1 4) (1 1) あるいは (1 2) で得られる反応生成物に、電子供与体 (i i) およびチタン化合物をさらに反応させる方法。

(1 5) マグネシウム化合物と好ましくは電子供与体 (i i) と、チタン化合物とを粉碎して得られた固体状物を、ハロゲン、ハロゲン化合物および芳香族炭化水素のいずれかで処理する方法。なお、この方法においては、マグネシウム化合物のみを、あるいはマグネシウム化合物と電子供与体 (i i) とからなる錯化合物を、あるいはマグネシウム化合物とチタン化合物を粉碎する工程を含んでもよい。また、粉碎後に反応助剤で予備処理し、次いでハロゲンなどで処理してもよい。反応助剤としては、有機アルミニウム化合物あるいはハロゲン含有ケイ素化合物などが挙げられる。

(1 6) マグネシウム化合物を粉碎した後、チタン化合物と接触・反応させる方法。この際、粉碎時および／または接触・反応時に電子供与体 (i i) や、反応助剤を用いることが好ましい。

(1 7) 上記 (1 1) ～ (1 6) で得られる化合物をハロゲンまたはハロゲン化合物または芳香族炭化水素で処理する方法。

(1 8) 金属酸化物、有機マグネシウムおよびハロゲン含有化合物との接触反応物を、好ましくは電子供与体 (i i) およびチタン化合物と接触させる方法。

(1 9) 有機酸のマグネシウム塩、アルコキシマグネシウム、アリーロキシマグネシウムなどのマグネシウム化合物を、チタン化合物および／またはハロゲン含有炭化水素および好ましくは電子供与体 (i i) と反応させる方法。

(2 0) マグネシウム化合物とアルコキシチタンとを少なくとも含む炭化水素溶液と、チタン化合物および／または電子供与体 (i i) とを接触させる方法。この際ハロゲン含有ケイ素化合物などのハロゲン含有化合物を共存させることが好ましい。

(2 1) 還元能を有しない液状状態のマグネシウム化合物と有機アルミニウム化合物とを反応させて固体状のマグネシウム・金属 (アルミニウム) 複合体を析出させ、次いで、電子供与体 (i i) およびチタン化合物を反応させる方法。

【 0 0 4 4 】

固体状チタン触媒成分 (a) を調製する際に用いられる上記各成分の使用量は、調製方法によって異なり一概に規定できないが、例えばマグネシウム化合物 1 モル当り、チタン化合物は 0 . 0 1 ～ 1 0 0 0 モル、好ましくは 0 . 1 ～ 2 0 0 モルの量で用いられる。必要に応じて用いられる電子供与体 (i i) はマグネシウム化合物 1 モル当り、0 . 0 1 ～ 5 モル、好ましくは 0 . 1 ～ 1 モルの量で用いられる。

【 0 0 4 5 】

このようにして得られる固体状チタン触媒成分 (a) は、マグネシウム、チタンおよびハロゲンを含有している。この固体状チタン触媒成分 (a) において、ハロゲン／チタン (原子比) は約 2 ～ 2 0 0 、好ましくは約 4 ～ 1 0 0 であり、電子供与体／チタン (モル比) は約 0 . 0 1 ～ 1 0 0 、好ましくは約 0 . 2 ～ 1 0 であり、マグネシウム／チタン (原子比) は約 1 ～ 1 0 0 、好ましくは約 2 ～ 5 0 であることが望ましい。

【 0 0 4 6 】

〔有機金属化合物触媒成分 (b) 〕

有機金属化合物触媒成分 (b) は、周期表第 1 3 族から選ばれる金属を含むものが好ましく、中でも、有機アルミニウム化合物、有機ホウ素化合物、1 族元素とアルミニウムまたはホウ素との錯アルキル化合物などを好ましく挙げるができる。

【 0 0 4 7 】

有機アルミニウム化合物としては、例えば下記式で示される有機アルミニウム化合物を例示することができる。



(式中、 R^a は炭素原子数 1 ～ 12 の炭化水素基であり、 X はハロゲンまたは水素であり、 n は 1 ～ 3 である。)

R^a は、炭素原子数 1 ～ 12 の炭化水素基例えばアルキル基、シクロアルキル基またはアリアル基であるが、具体的には、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基などである。

【 0 0 4 8 】

10

このような有機アルミニウム化合物として具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ 2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；トリイソプレニルアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキプロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジプロミドなどのアルキルアルミニウムジハライド；ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、エチルアルミニウムジハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライドなどが挙げられる。

20

【 0 0 4 9 】

また有機アルミニウム化合物として、下記式で示される化合物を用いることもできる。



上記式において、 R^a は上記と同様であり、 Y は $-OR^b$ 基、 $-OSiR^c_3$ 基、 $-OAlR^d_2$ 基、 $-NR^e_2$ 基、 $-SiR^f_3$ 基または $-N(R^g)_2AlR^h$ 基であり、 n は 1 ～ 2 であり、 R^b 、 R^c 、 R^d および R^h はメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などであり、 R^e は水素、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基、トリメチルシリル基などであり、 R^f および R^g はメチル基、エチル基などである。

30

【 0 0 5 0 】

このような有機アルミニウム化合物としては、具体的なには、以下のような化合物を例示できる。

(i) $R^a_n \text{ Al } (OR^b)_3-n$ で表される化合物、例えば、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムメトキシドなど、(ii) $R^a_n \text{ Al } (OSiR^c)_3-n$ で表される化合物、例えば、 $Et_2Al(OSiMe_3)$ 、 $(iso-Bu)_2Al(OSiMe_3)$ 、 $(iso-Bu)_2Al(OSiEt_3)$ など、(iii) $R^a_n \text{ Al } (OAlR^d)_3-n$ で表される化合物、例えば、 $Et_2AlOAlEt_2$ 、 $(iso-Bu)_2AlOAl(iso-Bu)_2$ など、(iv) $R^a_n \text{ Al } (NR^e)_3-n$ で表される化合物、例えば、 Me_2AlNEt_2 、 $Et_2AlNHMe$ 、 $Me_2AlNHEt$ 、 $Et_2AlN(Me_3Si)_2$ 、 $(iso-Bu)_2AlN(Me_3Si)_2$ など、(v) $R^a_n \text{ Al } (SiR^f)_3-n$ で表される化合物、例えば、 $(iso-Bu)_2AlSiMe_3$ など、(vi) $R^a_n \text{ Al } [N(R^g) - AlR^h_2]_3-n$ で表される化合物、例えば、 $Et_2AlN(Me) - AlEt_2$ 、 $(iso-Bu)_2AlN(Et)Al(iso-Bu)_2$ など。

40

【 0 0 5 1 】

50

またこれに類似した化合物、例えば酸素原子、窒素原子を介して2以上のアルミニウムが結合した有機アルミニウム化合物を挙げることができる。より具体的には、 $(C_2H_5)_2AlOAl(C_2H_5)_2$ 、 $(C_4H_9)_2AlOAl(C_4H_9)_2$ 、 $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$ 、など、さらにメチルアルミノキサンなどのアルミノキサン類（有機アルミニウムオキシ化合物）を挙げることができる。

【0052】

また、下記式の有機アルミニウム化合物を用いることもできる。

R^a-AlXY (R^a 、 X 、 Y は上記と同様である)

有機ホウ素化合物としては、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、トリス(p-トリル)ボロン、トリス(o-トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロン、テキシルボラン、ジシクロヘキシルボラン、ジシamilボラン、ジイソピノカンフェニルボラン、9-ボラビシクロ[3.3.1]ノナン、カテコールボラン、B-ブromo-9-ボラビシクロ[3.3.1]ノナン、ボラン-トリエチルアミン錯体、ボラン-メチルスルフィド錯体などが挙げられる。

【0053】

また、有機ホウ素化合物としてイオン性化合物を使用してもよい。このような化合物としては、トリエチルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ(p-トリル)ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ(o-トリル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(o,p-ジメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(p-トリフルオロメチルフェニル)ホウ素、N,N-ジメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ノナボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]デカボレートなどが挙げられる。

【0054】

1族元素とアルミニウムとの錯アルキル化物としては、下記一般式で表される化合物を例示できる。

$M^1-AlR^j_4$ (M^1 はLi、Na、Kであり、 R^j は炭素原子数1~15の炭化水素基である) 具体的には、 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_7H_{15})_4$ などが挙げられる。

【0055】

有機ホウ素化合物および1族元素とホウ素との錯アルキル化物としては、前述の有機アルミニウム化合物および1族元素とアルミニウムとの錯アルキル化物のアルミニウムをホウ素で置換した構造の化合物が挙げられる。

【0056】

オレフィン重合触媒は、前記固体状チタン触媒成分(a)、前記有機金属化合物触媒成分(b)に加えて前記電子供与体(ii)および/または下記電子供与体(iii)を含んでいてもよい。

【0057】

電子供与体(iii)としては、下記一般式で示される有機ケイ素化合物が挙げられる。

$R_nSi(OR')_{4-n}$

(式中、RおよびR'は炭化水素基であり、 $0 < n < 4$ である)

トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、t-ブチルメチルジメトキシシラン、t-ブチルメチルジエトキシシラン、t-アミルメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシ

シラン、ビス *o* -トリルジメトキシシラン、ビス *m* -トリルジメトキシシラン、ビス *p* -トリルジメトキシシラン、ビス *p* -トリルジエトキシシラン、ビスエチルフェニルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、*n* -プロピルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、 γ -クロルプロピルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、*t* -ブチルトリエトキシシラン、*n* -ブチルトリエトキシシラン、*i* *s* *o* -ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、クロルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、2 -ノルボルナントリメトキシシラン、2 -ノルボルナントリエトキシシラン、2 -ノルボルナンメチルジメトキシシラン、ケイ酸エチル、ケイ酸ブチル、トリメチルフェノキシシラン、メチルトリアリロキシ (*allyloxy*) シラン、ビニルトリス (β -メトキシエトキシシラン)、ビニルトリアセトキシシラン、ジメチルテトラエトキシジシロキサン、シクロペンチルトリメトキシシラン、2 -メチルシクロペンチルトリメトキシシラン、2, 3 -ジメチルシクロペンチルトリメトキシシラン、シクロペンチルトリエトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ビス (2 -メチルシクロペンチル) ジメトキシシラン、ビス (2, 3 -ジメチルシクロペンチル) ジメトキシシラン、ジシクロペンチルジエトキシシラン、トリシクロペンチルメトキシシラン、トリシクロペンチルエトキシシラン、ジシクロペンチルメチルメトキシシラン、ジシクロペンチルエチルメトキシシラン、ヘキセニルトリメトキシシラン、ジシクロペンチルメチルエトキシシラン、シクロペンチルジメチルメトキシシラン、シクロペンチルジエチルメトキシシラン、シクロペンチルジメチルエトキシシランなど。

【 0058 】

これらのうち、エチルトリエトキシシラン、*n* -プロピルトリエトキシシラン、*t* -ブチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ビス *p* -トリルジメトキシシラン、*p* -トリルメチルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、2 -ノルボルナントリエトキシシラン、2 -ノルボルナンメチルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ヘキセニルトリメトキシシラン、シクロペンチルトリエトキシシラン、トリシクロペンチルメトキシシラン、シクロペンチルジメチルメトキシシランなどが好ましく用いられる。

【 0059 】

さらに、電子供与体 (*iii*) として、2, 6 -置換ピペリジン類、2, 5 -置換ピペリジン類、*N*, *N*, *N'*, *N'* -テトラメチルメチレンジアミン、*N*, *N*, *N'*, *N'* -テトラエチルメチレンジアミンなどの置換メチレンジアミン類、1, 3 -ジベンジルイミダゾリジン、1, 3 -ジベンジル - 2 -フェニルイミダゾリジンなどの置換メチレンジアミン類などの含窒素電子供与体、トリエチルホスファイト、トリ *n* -プロピルホスファイト、トリイソプロピルホスファイト、トリ *n* -ブチルホスファイト、トリイソブチルホスファイト、ジエチル *n* -ブチルホスファイト、ジエチルフェニルホスファイトなどの亜リン酸エステル類などリン含有電子供与体、2, 6 -置換テトラヒドロピラン類、2, 5 -置換テトラヒドロピラン類などの含酸素電子供与体を用いることもできる。

上記のような電子供与体 (*iii*) は、1 種単独または 2 種以上組み合わせて用いることができる。

【 0060 】

〔メタロセン系触媒〕

次にメタロセン触媒の一例について説明する。末端修飾ポリオレフィンの製造に用いられるメタロセン触媒に制限はないが、それ自体公知のメタロセン系触媒が挙げられる。公知

のメタロセン系触媒としては、チタン、バナジウム、クロム、ジルコニウム、ハフニウムなどの遷移金属の化合物が挙げられ、使用条件下で液状のものでも固体状のものでも使用することができる。また、これらは単一化合物である必要はなく、他の化合物に担持されていてもよいし、他の化合物との均質混合物であってもよく、さらに他の化合物との錯化合物や複化合物であってもよい。

【 0 0 6 1 】

前記のメタロセン化合物は単独で用いても2種類以上を組み合わせ用いてもよく、前述の固体状チタン触媒成分 (a) と組み合わせ用いてもよい。前記のメタロセン化合物は、前述の有機金属化合物触媒成分 (b) と組み合わせ使用することができる。以下にメタロセン触媒の一例について説明する。

【 0 0 6 2 】

メタロセン系触媒は、例えば、 (c) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期表第4族の遷移金属化合物 (以下「メタロセン化合物 (c) 」と記載することがある。) と、 (d) 有機アルミニウムオキシ化合物と、必要に応じて、 (e) 粒子状担体とから形成される。

【 0 0 6 3 】

〔メタロセン化合物 (c) 〕

メタロセン化合物 (c) は、下記式 (1) で表される。

$M L_x \cdots (1)$

式中、Mは周期表第4族の遷移金属原子であり、具体的にはジルコニウム、チタンまたはハフニウムである。

【 0 0 6 4 】

Lは遷移金属原子に配位する配位子であり、少なくとも1個のLはシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む配位子であり、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む配位子以外のLは、炭素原子数1～12の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、トリアルキルシリル基、SO₂R基 (ただしRはハロゲンなどの置換基を有していてもよい炭素原子数1～8の炭化水素基である。) 、ハロゲン原子または水素原子であり、xは遷移金属原子の原子価を満たす数である。

【 0 0 6 5 】

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む配位子としては、例えば、シクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、メチルエチルシクロペンタジエニル基、プロピルシクロペンタジエニル基、メチルプロピルシクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、メチルブチルシクロペンタジエニル基、ヘキシルシクロペンタジエニル基などのアルキル置換シクロペンタジエニル基またはインデニル基、4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基などが例示できる。これらの基は、ハロゲン原子、トリアルキルシリル基などで置換されていてもよい。

【 0 0 6 6 】

上記一般式 (1) で表される化合物がシクロペンタジエニル骨格を有する基を2個以上含む場合には、そのうち2個のシクロペンタジエニル骨格を有する基同士は、エチレン、プロピレンなどのアルキレン基、イソプロピリデン、ジフェニルメチレンなどの置換アルキレン基、シリレン基またはジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、メチルフェニルシリレン基などの置換シリレン基などを介して結合していてもよい。

【 0 0 6 7 】

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の配位子Lとしては、具体的に下記のようなものが挙げられる。炭素原子数1～12の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基などが挙げられ、より具体的には、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基などが例示され、シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが例示され、アリー

ル基としては、フェニル基、トリル基などが例示され、アラルキル基としては、ベンジル基、ネオフィル基などが例示される。

【 0 0 6 8 】

またアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基などが例示され、アリーロキシ基としては、フェノキシ基などが例示され、ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が例示される。SO₂Rで表される配位子としては、p-トルエンスルホナト基、メタンスルホナト基、トリフルオロメタンスルホナト基などが例示される。

【 0 0 6 9 】

このようなシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含むメタロセン化合物 (c) は、例えば遷移金属原子の原子価が 4 である場合、より具体的には下記一般式 (2) で示される。



式中、Mは上記一般式 (1) 中のMと同じ遷移金属原子であり、R¹ はシクロペンタジエニル骨格を有する基 (配位子) であり、R²、R³ および R⁴ はシクロペンタジエニル骨格を有する基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、トリアルキルシリル基、SO₂R基、ハロゲン原子または水素原子であり、aは1以上の整数であり、a + b + c + d = 4 である。

【 0 0 7 0 】

上記式 (2) において、R¹、R²、R³ および R⁴ のうち少なくとも 2 個例えば R¹ および R² がシクロペンタジエニル骨格を有する基 (配位子) であるメタロセン化合物が好ましく用いられる。これらのシクロペンタジエニル骨格を有する基はエチレン、プロピレンなどのアルキレン基、イソプロピリデン、ジフェニルメチレンなどの置換アルキレン基、シリレン基またはジメチルシリレン、ジフェニルシリレン、メチルフェニルシリレン基などの置換シリレン基などを介して結合されていてもよい。

【 0 0 7 1 】

また R³ および R⁴ はシクロペンタジエニル骨格を有する基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、トリアルキルシリル基、SO₂R、ハロゲン原子または水素原子である。以下に、Mがジルコニウムであるメタロセン化合物について具体的な化合物を例示する。

【 0 0 7 2 】

ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (インデニル) ジルコニウムジプロミド、ビス (インデニル) ジルコニウムビス (p-トルエンスルホナト) ビス (4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、エチレンビス (インデニル) ジルコニウムジプロミド、エチレンビス (インデニル) ジメチルジルコニウム、エチレンビス (インデニル) ジフェニルジルコニウム、エチレンビス (インデニル) メチルジルコニウムモノクロリド、エチレンビス (インデニル) ジルコニウムビス (メタンスルホナト)、エチレンビス (インデニル) ジルコニウムビス (p-トルエンスルホナト)、エチレンビス (インデニル) ジルコニウムビス (トリフルオロメタンスルホナト)、エチレンビス (4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (シクロペンタジエニル-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (シクロペンタジエニル-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (インデニル) ジルコニウムビス (トリフルオロメタンスルホナト)、ジメチルシリレンビス (4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレンビス (イ

ンデニル) ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレンビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、ビス(シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス(シクロペンタジエニル) ジルコニウムジブロミド、ビス(シクロペンタジエニル) メチルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル) エチルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル) シクロヘキシルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル) フェニルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル) ベンジルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル) ジルコニウムモノクロリドモノハイドライド、ビス(シクロペンタジエニル) メチルジルコニウムモノハイドライド、ビス(シクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル) ジフェニルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル) ジベンジルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル) ジルコニウムメトキシクロリド、ビス(シクロペンタジエニル) ジルコニウムエトキシクロリド、ビス(シクロペンタジエニル) ジルコニウムビス(メタンスルホナト)、ビス(シクロペンタジエニル) ジルコニウムビス(ポートルエンスルホナト)、ビス(シクロペンタジエニル) ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ビス(メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス(ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス(ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムエトキシクロリド、ビス(ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ビス(エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス(プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルプロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス(ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムビス(メタンスルホナト)、ビス(トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス(テトラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス(ヘキシルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス(トリメチルシリルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドなど。

【 0 0 7 3 】

なお上記例示において、シクロペンタジエニル環の二置換体は1, 2-および1, 3-置換体を含み、三置換体は1, 2, 3-および1, 2, 4-置換体を含む。またプロピル、ブチルなどのアルキル基は、*n*-、*i*so-、*sec*-、*tert*-などの異性体を含む。メタロセン化合物(c)として、上記のようなジルコニウム化合物中のジルコニウムを、チタンまたはハフニウムに置き換えた化合物を用いることもできる。

【 0 0 7 4 】

これらの化合物は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また炭化水素あるいはハロゲン化炭化水素に希釈して用いてもよい。メタロセン化合物(c)としては、中心の金属原子がジルコニウムであり、少なくとも2個のシクロペンタジエニル骨格を含む配位子を有するジルコノセン化合物が好ましく用いられる。

【 0 0 7 5 】

[有機アルミニウムオキシ化合物(d)]

有機アルミニウムオキシ化合物(d)としては、具体的に、従来公知のアルミノキサンおよび特開平2-276807号公報に開示されているようなベンゼン不溶性アルミニウムオキシ化合物が挙げられる。このような従来公知のアルミノキサンは、後述するような有機アルミニウム化合物(b-2)から例えば下記のような方法によって製造することができる。

(1) 吸着水を含有する化合物あるいは結晶水を含有する塩類、例えば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などを懸濁した炭化水素媒体に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して反応させて炭化水素の溶液として回収する方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水（水、氷または水蒸気）を作用させて上記媒体の溶液として回収する方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物にジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

【 0 0 7 6 】

なお回収されたアルミノキサンの溶液から溶媒あるいは未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解してもよい。有機アルミニウムオキシ化合物（ d ）は、少量のアルミニウム以外の金属成分を含有していてもよい。

10

〔 粒子状担体（ e ） 〕

必要に応じて用いられる粒子状担体（ e ）として具体的に、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 CaO 、 TiO_2 、 ZnO 、 Zn_2O 、 SnO_2 、 BaO 、 ThO などの無機担体；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体などの樹脂（有機担体）を用いることができる。これらのうち、 SiO_2 が好ましい。これらは、2種以上組み合わせ用いることもできる。

【 0 0 7 7 】

メタロセン系触媒がメタロセン化合物（ c ）と、有機アルミニウムオキシ化合物（ d ）と、粒子状担体（ e ）とからなる固体状メタロセン系触媒である場合には、該固体状触媒は、従来公知の方法により、上記のようなメタロセン化合物（ c ）および有機アルミニウムオキシ化合物（ d ）を、粒子状担体（ e ）に担持させて形成される。

20

【 0 0 7 8 】

また、固体状メタロセン系触媒は、メタロセン化合物（ c ）および有機アルミニウムオキシ化合物（ d ）とともに、下記のような有機アルミニウム化合物（ b - 2 ）を粒子状担体（ e ）に担持させて形成しても良い。固体状メタロセン系触媒を調製するに際して、メタロセン化合物（ c ）（遷移金属原子換算）は、粒子状担体（ e ）1 g 当たり、通常0.001～1.0ミリモル、好ましくは0.01～0.5ミリモルの量で、有機アルミニウムオキシ化合物（ d ）は、通常0.1～100ミリモル、好ましくは0.5～20ミリモルの量で用いられる。

30

【 0 0 7 9 】

固体状メタロセン系触媒は、粒径が通常1～300 μm 、好ましくは10～100 μm である。また固体状メタロセン系触媒は、上記のような触媒成分とともに、必要に応じて電子供与体、反応助剤などのオレフィン重合に有用な他の成分を含んでいてもよい。

【 0 0 8 0 】

なお本発明で用いられる固体状メタロセン系触媒は、上記のような固体状メタロセン系触媒に、オレフィンが予備重合されていてもよい。上記のようなメタロセン系触媒を用いてオレフィンの重合を行うに際しては、このメタロセン系触媒とともに、下記のような有機アルミニウム化合物（ b - 2 ）を用いることもできる。

【 0 0 8 1 】

有機アルミニウム化合物（ b - 2 ）として用いられ、また上記のような有機アルミニウムオキシ化合物（ d ）の溶液を製造する際にも用いられる有機アルミニウム化合物（ b - 2 ）としては、具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ n - ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ sec - ブチルアルミニウム、トリ tert - ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド；ジエチルアルミニウムハイドライ

40

50

ド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド；ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのジアルキルアルミニウムアリーロキシドなどが挙げられる。

【 0 0 8 2 】

これらのうち、トリアルキルアルミニウムが好ましく、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが特に好ましい。また有機アルミニウム化合物として、下記一般式で表されるイソプレニルアルミニウムを用いることもできる。

$(i-C_4H_9)_xAl(C_5H_9)_z$ (式中、 x 、 y 、 z は正の数であり、 $z \geq 2x$ である。)

10

これらは、2種以上の組み合わせであってもよい。

【 0 0 8 3 】

なお有機アルミニウム化合物 (b-2) は、少量のアルミニウム以外の金属成分を含有していてもよい。有機アルミニウム化合物 (b-2) は、メタロセン化合物 (c) および有機アルミニウムオキシ化合物 (d) とともに粒子状担体 (e) に担持させる場合には、固体状メタロセン系触媒 (遷移金属原子換算) 1モルに対して、通常1~300モル、好ましくは2~200モルの量で用いられる。

【 0 0 8 4 】

〔ポストメタロセン触媒〕

次にポストメタロセン触媒について説明する。ポストメタロセン触媒は、窒素原子または酸素原子を配位子中に含有する遷移金属錯体であり、末端修飾ポリオレフィンの製造に用いられるポストメタロセン触媒に制限はないが、従来公知のものが好ましく使用される。ポストメタロセン触媒の例としては、以下の文献に記載されているような遷移金属錯体が挙げられる。

1) M. Brookhart et al., J. Am. Chem. Soc., 117, 6414 (1995)

2) M. Brookhart et al., J. Am. Chem. Soc., 118, 267 (1996)

3) D. H. McConville et al., Macromolecules, 29, 5241 (1996)

30

4) R. F. Jordan et al., Organometallics, 16, 3282 (1997)

5) R. H. Grubbs et al., Organometallics, 17, 3149 (1998)

6) S. Collins et al., Organometallics, 18, 2731 (1999)

7) M. S. Eisen et al., Organometallics, 17, 3155 (1998)

8) M. S. Eisen et al., J. Am. Chem. Soc., 120, 8640 (1998)

40

9) R. F. Jordan et al., J. Am. Chem. Soc., 119, 8125 (1997)

10) K. Hakala et al., Macromol. Rapid Commun., 18, 634 (1997)

上記ポストメタロセン触媒は、単独で用いても2種類以上を組み合わせ用いてもよく、前述の固体状チタン触媒成分 (a) やメタロセン化合物 (c) などの他のオレフィン重合触媒と組み合わせてもよい。また、上記のポストメタロセン触媒は、前述の有機金属化合物触媒成分 (b) と組み合わせ使用することができる。

【 0 0 8 5 】

下記一般式 (111) で表される末端修飾ポリオレフィンは、例えば上記のようなオレフ 50

イン重合触媒の存在下に製造される。

$P-AIR^3R^4\cdots(III)$

式中、Pは $CH_2=CHR^2$ で示されるオレフィンを単独重合または共重合させてなるポリマー鎖である。 R^3 、 R^4 は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数1～20の炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子であり、 R^2 は、炭素原子数1～20の炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子である。

【0086】

このような $CH_2=CHR^2$ で示されるオレフィンとして具体的には、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、オクテン、デセンなどが挙げられる。

【0087】

炭素原子数1～20の炭化水素基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、オクチル、デシルなどが挙げられる。Pは、重量平均分子量が1,000～10,000の範囲にあることが好ましい。またPは、 M_w/M_n が1.5以上、好ましくは1.8以上、特に好ましくは2以上のポリオレフィン鎖である。

【0088】

上記一般式(III)で表される末端修飾ポリオレフィンは、溶媒懸濁重合法、液体状オレフィンを溶媒とする懸濁重合法などによって製造される。溶媒懸濁重合を実施する際には、重合溶媒として、重合不活性な炭化水素を用いることができる。この際用いられる不活性炭化水素媒体として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、またはこれらの組み合わせが挙げられる。これらのうち、特に脂肪族炭化水素を用いることが好ましい。

【0089】

マグネシウム担持型チタン触媒系を用いる場合、重合系内においては、固体状チタン触媒成分(a)またはその予備重合触媒は、重合容積1リットル当りチタン原子に換算して、通常は約0.0001～50ミリモル、好ましくは約0.001～10ミリモルの量で用いられる。有機金属化合物触媒成分(b)は、該触媒成分(b)中の金属原子が、重合系中の固体状チタン触媒成分(a)中のチタン原子1モルに対し、通常1～2000モル、好ましくは2～1000モルの量で用いられる。電子供与体(iii)は、有機金属化合物触媒成分(b)の金属原子1モルに対し、通常0.001モル～10モル、好ましくは0.01モル～5モルの量で用いられる。

【0090】

触媒としてメタロセン系触媒を用いる場合には、重合系内のメタロセン化合物(c)の濃度は、重合容積1リットル当り、通常0.00005～0.1ミリモル、好ましくは0.0001～0.05ミリモルの量で用いられる。有機アルミニウムオキシ化合物(d)は、メタロセン化合物(c)中の遷移金属原子(M)に対するアルミニウム原子(AI)のモル比(AI/M)で、5～1000、好ましくは10～400となるような量で用いられる。また有機アルミニウム化合物(b-2)が用いられる場合には、メタロセン化合物(c)中の遷移金属原子1モルに対して、通常約1～300モル、好ましくは約2～200モルとなるような量で用いられる。

【0091】

重合工程における、水素濃度はモノマー1モルに対して0～0.01モル、好ましくは0～0.005モル、より好ましくは0～0.001モルの量であることが好ましい。オレフィン重合は、溶液重合、懸濁重合などの液相重合法あるいは気相重合法のいずれにおいても実施することができる。懸濁重合の反応溶媒としては、前述の不活性溶媒を用いることもできるし、反応温度において液状のオレフィンを用いることもできる。重合温度は、通常、70℃以上、好ましくは80～150℃、より好ましくは85～140℃、特に好ましくは90～130℃の範囲であり、圧力は、通常、常圧～10MPa、好ましくは常

10

20

30

40

50

圧～5MPaに設定される。重合は回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができ、2段以上に分けて行う場合は、反応条件は同じであっても異なってもよい。

【0092】

このようにして製造された上記一般式(111)で表される末端修飾ポリオレフィン通常スラリーとして得られる。次に、▲1▼得られた末端修飾ポリオレフィンの-AIR³

R⁴基と官能基構造を有する化合物との置換反応を行い、次いで加溶媒分解するか、または、▲2▼得られた末端修飾ポリオレフィンの-AIR³ R⁴基を、加溶媒分解により官能基を形成する構造を有する化合物との置換反応を行い、次いで加溶媒分解することにより下記一般式(11)で表されるポリオレフィンを製造する。

10

【0093】

P-OH … (11)

式中、Pは前記と同様である。官能基構造を有する化合物としては、ハロゲンガス、メチルクロロホルミエート、フタル酸クロライドなどが挙げられる。また、加溶媒分解により官能基を形成する構造を有する化合物としては、酸素、一酸化炭素、二酸化炭素などが挙げられる。

【0094】

上記のようにして得られた末端修飾ポリオレフィンの-AIR³ R⁴基と、官能基構造を有する化合物または加溶媒分解により官能基を形成する構造を有する化合物との置換反応は、通常0～300℃、好ましくは10～200℃の温度で、0～100時間、好ましくは0.5～50時間行われる。置換反応を行った後、加溶媒分解する際の温度は、通常0～100℃、好ましくは10～80℃の温度であり、加溶媒分解時間は、0～100時間、好ましくは0.5～50時間である。加溶媒分解に用いられる溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、水などが挙げられる。

20

【0095】

また、末端に水酸基を有するポリオレフィンは、片末端が不飽和結合であるポリオレフィンと、13族元素を含む化合物、例えば有機アルミニウム化合物または有機ホウ素化合物とを反応させて、上記一般式(111)で表される末端修飾ポリオレフィンとし、次いで上記のようにして末端を水酸基に変換することによっても製造することができる。

【0096】

片末端が不飽和結合であるポリオレフィン(末端不飽和ポリオレフィン)は、例えば上記のようなオレフィン重合触媒の存在下に炭素原子数2～20のオレフィンを重合または共重合させて製造することができる。炭素原子数2～20のオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテンなどが好ましく用いられる。

30

【0097】

オレフィン重合は、溶液重合、懸濁重合などの液相重合法あるいは気相重合法のいずれにおいても実施することができる。重合形態としては、懸濁重合の反応形態を採ることが好ましく、この時の反応溶媒としては、不活性炭化水素溶媒を用いることもできるし、反応温度において液状のオレフィンを用いることもできる。

40

【0098】

この際用いられる不活性炭化水素媒体としては、具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、あるいはこれらの組み合わせが挙げられる。これらのうち、特に脂肪族炭化水素を用いることが好ましい。

【0099】

触媒としてマグネシウム担持型チタン触媒系を用いて末端不飽和ポリオレフィンを製造する場合には、固体状チタン触媒成分(a)またはその予備重合触媒は、重合容積1リット

50

ル当りチタン原子に換算して、通常は約 0.001～100 ミリモル、好ましくは約 0.005～20 ミリモルの量で用いられる。有機金属化合物触媒成分 (b) は、該触媒成分 (b) 中の金属原子が、重合系中の固体状チタン触媒成分 (a) 中のチタン原子 1 モルに対し、通常約 1～2000 モル、好ましくは約 2～500 モルとなるような量で用いられる。電子供与体 (iii) は、有機金属化合物触媒成分 (b) の金属原子 1 モルに対し、通常 0.001 モル～10 モル、好ましくは 0.01 モル～5 モルの量で用いられる。

【0100】

重合工程における、水素濃度は通常モノマー 1 モルに対して 0～0.25 モル、好ましくは 0～0.20 モル、より好ましくは 0～0.15 の量である。マグネシウム担持型チタン触媒系を用いた場合の重合温度は、通常約 20～300℃、好ましくは約 50～150℃の範囲であり、重合圧力は、0.01～10 MPa、好ましくは 0.05～5 MPa の範囲である。

【0101】

触媒としてメタロセン系触媒を用いて末端不飽和ポリオレフィンを製造する場合には、重合系内のメタロセン化合物 (c) の濃度は、重合容積 1 リットル当り、通常 0.00005～0.1 ミリモル、好ましくは 0.0001～0.05 ミリモルの量で用いられる。有機アルミニウムオキシ化合物 (d) は、メタロセン化合物 (c) 中の遷移金属原子 (M) に対するアルミニウム原子 (Al) のモル比 (Al/M) で、5～10000、好ましくは 10～4000 となるような量で用いられる。また有機アルミニウム化合物 (b-2) が用いられる場合には、メタロセン化合物 (c) 中の遷移金属原子 1 モルに対して、通常約 1～300 モル、好ましくは約 2～200 モルとなるような量で用いられる。

【0102】

メタロセン系触媒を用いた場合の重合温度は、通常温度が -20～180℃、好ましくは 0～150℃、さらに好ましくは 0～120℃の範囲であり、重合圧力は 0 を超えて 8 MPa、好ましくは 0 を超えて 5 MPa の範囲である。オレフィン重合は、バッチ式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を、反応条件を変えて 2 段以上に分けて行うこともできる。オレフィン重合では、オレフィンの単独重合体を製造してもよく、また 2 種以上のオレフィンからランダム共重合体を製造してもよい。

【0103】

このようにして得られた末端不飽和ポリオレフィンと 13 族元素を含む化合物を反応させて 13 族元素が結合した末端に変換する。なお、得られたポリオレフィンが、片末端に 13 族元素が結合したものと、片末端が不飽和結合末端であるものと混合物である場合にも、必要に応じて、片末端が不飽和結合末端であるポリオレフィンの末端を 13 族元素が結合した末端に変換してもよい。

【0104】

反応に用いられる 13 族元素を含む化合物は、前述の有機金属化合物触媒成分 (b) として例示した化合物の中から選ばれ、有機アルミニウム化合物または有機ホウ素化合物として例示した化合物が好ましく用いられる。中でも、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムハイドライドまたは 1 つ以上の水素-ホウ素結合を有するホウ素化合物であることがより好ましく、有機アルミニウムとしてはジアルキルアルミニウムハイドライドが特に好ましく、有機ホウ素化合物としては 9-ボラビシクロ [3, 3, 1] ノナンが特に好ましい。

【0105】

片末端が不飽和結合末端であるポリオレフィンと、13 族元素を含む化合物との反応は、例えば以下のようにして行われる。

▲1 ▼末端がビニリデン基であるポリプロピレン 0.1～50 g と、ジイソブチルアルミニウムハイドライドの 0.01～5 モル/リットル-オクタン溶液を 5～1000 ミリリットルとを混合し、0.5～6 時間還流させる。

▲2 ▼末端がビニリデン基であるポリプロピレン 0.1～50 g と、5～1000 ミリリットルの無水テトラヒドロフランと、0.1～50 ミリリットルの 9-ボラビシクロ [3

3. 1] ノナンの 0. 05 ~ 1. 0 モル／リットル—テトラヒドロフラン溶液とを混合し、20 ~ 65℃で 0. 5 ~ 24 時間攪拌する。

【 0 1 0 6 】

以上のようにして、片末端修飾ポリオレフィンが製造される。得られたポリオレフィンの片末端には 13 族元素が結合しており、該 13 族元素はアルミニウムであることが好ましい。

【 0 1 0 7 】

末端にアクリロイル基またはメタクリロイル基を有するポリオレフィンの製造
末端にアクリロイル基またはメタクリロイル基を有するポリオレフィンマクロモノマー (A) は、上記末端に水酸基を有するポリオレフィンとアクリル酸ハライド、メタクリル酸 10
ハライド、アクリル酸またはメタクリル酸とを反応させることにより得られる。

【 0 1 0 8 】

末端に水酸基を有するポリオレフィンとアクリル酸ハライド、メタクリル酸ハライド、アクリル酸またはメタクリル酸との反応は、例えば以下のようにして行われる。

▲ 1 ▼ トリエチルアミン等の塩基存在下、末端に水酸基を有するポリオレフィンをアクリル酸クロリド、メタクリル酸クロリド等のアクリル酸ハライドまたはメタクリル酸ハライドと反応させる方法。

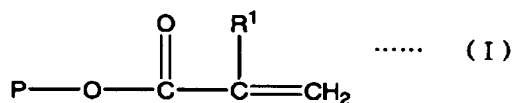
▲ 2 ▼ 酸触媒の存在下、末端に水酸基を有するポリオレフィンをアクリル酸またはメタクリル酸と反応させる方法。

反応に際し、アクリル酸ハライド、メタクリル酸ハライド、アクリル酸またはメタクリル 20
酸は、ポリオレフィン末端の水酸基 1 モルに対し、0. 1 ~ 1000 モル、好ましくは 0. 2 ~ 500 モルの範囲で用いられる。反応温度は、通常 -100 ~ 150℃、好ましくは 0 ~ 120℃であり、反応時間は通常 0. 1 ~ 48 時間、好ましくは 0. 5 ~ 12 時間である。

【 0 1 0 9 】

このようにして下記一般式 (I) で表される末端にアクリロイル基またはメタクリロイル基を有するポリオレフィンマクロモノマー (A) を製造する。

【 化 6 】



30

式中 (I) 中、R¹ は水素原子またはメチル基であり、P は CH₂=CHR² (R² は炭素原子数が 1 ~ 20 の炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子から選ばれる基または原子) で示されるオレフィンを単独重合または共重合させてなるポリマー鎖を示す。またこの末端にアクリロイル基またはメタクリロイル基を有するポリオレフィンマクロモノマー (A) は、Mw/Mn が 1. 5 以上、好ましくは、1. 8 以上、特に好ましくは 2. 0 以上である。

【 0 1 1 0 】

40

グラフトポリマーの製造法

本発明に係るグラフトポリマーは、上記ポリオレフィンマクロモノマー (A) の単独重合体または上記ポリオレフィンマクロモノマー (A) と炭素—炭素不飽和結合を少なくとも一つ有する有機化合物から選ばれる 1 種以上のモノマー (B) との共重合体である。

本発明に係るグラフトポリマーは、上記ポリオレフィンマクロモノマー (A) 単独または上記ポリオレフィンマクロモノマー (A) を炭素—炭素不飽和結合を少なくとも一つ有する有機化合物から選ばれる 1 種以上のモノマー (B) と組み合わせて、ラジカル重合またはアニオン重合、配位重合等によって重合させて得ることができる。

【 0 1 1 1 】

モノマー (B) は、炭素—炭素不飽和結合を少なくとも一つ有する有機化合物から選ばれ 50

る。炭素－炭素不飽和結合とは炭素－炭素二重結合または炭素－炭素三重結合である。このような有機化合物の例としては、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸－*n*－プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸－*n*－ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸－*tert*－ブチル、(メタ)アクリル酸－*n*－ペンチル、(メタ)アクリル酸－*n*－ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸－*n*－ヘプチル、(メタ)アクリル酸－*n*－オクチル、(メタ)アクリル酸－2－エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸－2－メトキシエチル、(メタ)アクリル酸－3－メトキシブチル、(メタ)アクリル酸－2－ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸－2－ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸2－アミノエチル、 γ －(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2－トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸2－パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸2－パーフルオロエチル－2－パーフルオロブチルエチル、(メタ)アクリル酸2－パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2－パーフルオロメチル－2－パーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸2－パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸2－パーフルオロデシルエチル、(メタ)アクリル酸2－パーフルオロヘキサデシルエチル等の(メタ)アクリル酸系モノマー、スチレン、ビニルトルエン、 α －メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等のスチレン系モノマー、パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー、無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル、フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステル、マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー、アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル系モノマー、エチレン、プロピレン、ブテン等のオレフィン系モノマー、ブタジエン、イソブレン等のジエン系モノマー、塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これらの有機化合物は、単独で、または2種類以上を組み合わせる成分(B)として使用しても構わない。

【 0 1 1 2 】

ラジカル重合においては、開始剤として、通常、ラジカル重合において用いられる開始剤はいずれも使用することができ、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス－2，4－ジメチルバレロニトリル、アゾビスシクロヘキサニトリル、アゾビス－2－アミジノプロパン塩酸塩、アゾビスイソ酪酸ジメチル、アゾビスイソブチルアミジン塩酸塩または4，4’－アゾビス－4－シアノ吉草酸等のアゾ系開始剤、過酸化ベンゾイル、2，4－ジクロル過酸化ベンゾイル、過酸化ジ－*tert*－ブチル、過酸化ラウロイル、過酸化アセチル、過酸化ジイソプロピルジカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、*tert*－ブチルヒドロペルオキシド、ジクミルペルオキシド、*p*－メンタンヒドロペルオキシド、ピナンヒドロペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシジカルボネート、*tert*－ブチルペルオキシラウレート、ジ－*tert*－ブチルペルオキシフタレート、ジベンジルオキシドまたは2，5－ジメチルヘキサノ－2，5－ジヒドロペルオキシド等の過酸化物系開始剤、または過酸化ベンゾイル－*N*，*N*－ジメチルアニリンまたはペルオキシ二硫酸－亜硫酸水素ナ

トリウム等のレドックス系開始剤等が挙げられる。

【 0 1 1 3 】

これらのうち、アゾ系開始剤または過酸化物系開始剤が好ましく、更に好ましくは、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル、アゾビスイソ酪酸ジメチル、過酸化ベンゾイル、2, 4-ジクロール過酸化ベンゾイル、過酸化ジ-tert-ブチル、過酸化ラウロイル、過酸化ジイソプロピルジカーボネートまたは過酸化アセチルである。これらのラジカル重合開始剤は、単独でもまたは2種以上を同時にまたは順次に使用することもできる。

【 0 1 1 4 】

使用できる溶媒としては、反応を阻害しないものであれば何れでも使用することができるが、例えば、具体例として、ベンゼン、トルエンおよびキシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナンおよびデカン等の脂肪族炭化水素系溶媒、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンおよびデカヒドロナフタレンのような脂環族炭化水素系溶媒、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン、トリクロルベンゼン、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素およびテトラクロルエチレン等の塩素化炭化水素系溶媒、メタノール、エタノール、n-プロパノール、iso-プロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノールおよびtert-ブタノール等のアルコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトンおよびメチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；酢酸エチルおよびジメチルフタレート等のエステル系溶媒、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジ-n-アミルエーテル、テトラヒドロフランおよびジオキシアニソールのようなエーテル系溶媒等をあげることができる。また、水を溶媒として、懸濁重合、乳化重合することもできる。これらの溶媒は、単独でもまたは2種以上を混合して使用してもよい。また、これらの溶媒の使用によって、反応液が均一相となることが好ましいが、不均一な複数の相となっても構わない。

【 0 1 1 5 】

反応温度は重合反応が進行する温度であれば何れでも構わず、所望する重合体の重合度、使用するラジカル重合開始剤および溶媒の種類や量によって一様ではないが、通常、-100℃~250℃である。好ましくは-50℃~180℃であり、更に好ましくは0℃~160℃である。反応は場合によって減圧、常圧または加圧の何れでも実施できる。上記重合反応は、窒素やアルゴン等の不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

【 0 1 1 6 】

また、ラジカル重合としては上記ラジカル重合開始剤を用いる方法以外に、例えば以下に述べる文献に記載されているようなリビングラジカル重合法を用いることもできる。

- 1) J. Am. Chem. Soc., 116, 7943 (1994),
- 2) Macromolecules, 27, 7228 (1994),
- 3) J. Am. Chem. Soc., 117, 5614 (1995)
- 4) Macromolecules, 28, 7901 (1995)
- 5) WO96/30421号公報
- 6) WO97/18247号公報
- 7) WO98/01480号公報
- 8) WO98/40415号公報
- 9) Macromolecules, 28, 1721 (1995)
- 10) 特開平9-208616号公報
- 11) 特開平8-41117号公報

【 0 1 1 7 】

アニオン重合においては、アニオン重合開始剤として、通常のアニオン重合において用いられる開始剤はいずれも使用することができ、例えば、ブチルリチウム、プロピルリチウム、エチルリチウム、メチルリチウム等の有機リチウム化合物や、Grignard試薬等を用いることができる。

【 0 1 1 8 】

10

20

30

40

50

トリウム等のレドックス系開始剤等が挙げられる。

【 0 1 1 3 】

これらのうち、アゾ系開始剤または過酸化物系開始剤が好ましく、更に好ましくは、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル、アゾビスイソ酪酸ジメチル、過酸化ベンゾイル、2, 4-ジクロール過酸化ベンゾイル、過酸化ジ-tert-ブチル、過酸化ラウロイル、過酸化ジイソプロピルジカーボネートまたは過酸化アセチルである。これらのラジカル重合開始剤は、単独でもまたは2種以上を同時にまたは順次に使用することもできる。

【 0 1 1 4 】

使用できる溶媒としては、反応を阻害しないものであれば何れでも使用することができるが、例えば、具体例として、ベンゼン、トルエンおよびキシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナンおよびデカン等の脂肪族炭化水素系溶媒、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンおよびデカヒドロナフタレンのような脂環族炭化水素系溶媒、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン、トリクロルベンゼン、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素およびテトラクロルエチレン等の塩素化炭化水素系溶媒、メタノール、エタノール、n-プロパノール、iso-プロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノールおよびtert-ブタノール等のアルコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトンおよびメチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；酢酸エチルおよびジメチルフタレート等のエステル系溶媒、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジ-n-アミルエーテル、テトラヒドロフランおよびジオキシアニソールのようなエーテル系溶媒等をあげることができる。また、水を溶媒として、懸濁重合、乳化重合することもできる。これらの溶媒は、単独でもまたは2種以上を混合して使用してもよい。また、これらの溶媒の使用によって、反応液が均一相となることが好ましいが、不均一な複数の相となっても構わない。

【 0 1 1 5 】

反応温度は重合反応が進行する温度であれば何れでも構わず、所望する重合体の重合度、使用するラジカル重合開始剤および溶媒の種類や量によって一様ではないが、通常、-100℃~250℃である。好ましくは-50℃~180℃であり、更に好ましくは0℃~160℃である。反応は場合によって減圧、常圧または加圧の何れでも実施できる。上記重合反応は、窒素やアルゴン等の不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

【 0 1 1 6 】

また、ラジカル重合としては上記ラジカル重合開始剤を用いる方法以外に、例えば以下に述べる文献に記載されているようなリビングラジカル重合法を用いることもできる。

1) J. Am. Chem. Soc., 116, 7943 (1994),

2) Macromolecules, 27, 7228 (1994),

3) J. Am. Chem. Soc., 117, 5614 (1995)

4) Macromolecules, 28, 7901 (1995)

5) WO96/30421号公報

6) WO97/18247号公報

7) WO98/01480号公報

8) WO98/40415号公報

9) Macromolecules, 28, 1721 (1995)

10) 特開平9-208616号公報

11) 特開平8-41117号公報

【 0 1 1 7 】

アニオン重合においては、アニオン重合開始剤として、通常のアニオン重合において用いられる開始剤はいずれも使用することができ、例えば、ブチルリチウム、プロピルリチウム、エチルリチウム、メチルリチウム等の有機リチウム化合物や、Grignard試薬等を用いることができる。

【 0 1 1 8 】

使用できる溶媒としては、例えば、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン（THF）、モノグリム、ジグリムなどのエーテル系溶媒などが用いられる。これらの溶媒は、1種単独または2種以上組み合わせて用いることができる。中でも、芳香族炭化水素とエーテル系溶媒が好ましく用いられる。重合は、通常 $-100^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-80^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $-70^{\circ}\text{C}\sim 70^{\circ}\text{C}$ の重合温度で、1分間 ~ 500 時間、好ましくは10分間 ~ 300 時間、より好ましくは15分間 ~ 150 時間かけて実施される。

【0119】

配位重合においては、重合触媒として、例えば上記の成分（A）の製造に用いられる触媒を用いることができる。そのうち、メタロセン触媒またはポストメタロセン触媒を用いることが好ましい。重合条件は、上記の成分（A）の製造と同様の条件を使用できる。

【0120】

【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0121】

〔実施例1〕

〔末端修飾エチレンープロピレン共重合体の合成〕

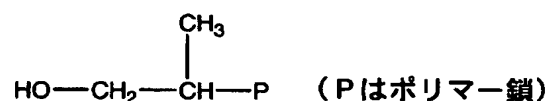
十分に窒素置換した内容積1リットルのガラス製オートクレープに精製トルエン800mlを入れ、エチレン10リットル/h、プロピレン90リットル/hを吹き込むことにより液相および気相を飽和させた。その後、 50°C にてMAOをAl換算で10ミリモルおよびジシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド0.01ミリモルを加えて重合を開始した。常圧下、 50°C で120分間重合させた後、少量のイソブチルアルコールを添加して重合を停止した。反応液を1N塩酸水溶液300mlで3回洗浄し、さらに水200mlで2回洗浄後、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ガラスフィルター（G3）でろ過して硫酸マグネシウムを除去した。ろ液を濃縮し、得られたオイル状物質を10時間真空乾燥して無色透明のオイル状エチレンープロピレン共重合体（以下の説明では、EPRと略記する。）140.4gを得た。該ポリマーの分子量（EPR換算）をGPCにより測定したところ、 M_w が2170、 M_n が520、 $M_w/M_n=4.2$ であった。また、IR分析により該ポリマーのプロピレン含量は48mol%であり、末端ビニリデン基は1000炭素当たり19.6個含まれていた。得られた末端ビニリデン基含有EPR50gを充分窒素置換した500mlのガラス製反応器に入れ、トルエン250mlおよびジイソブチルアルミニウムヒドリド50mlを加えて 110°C で6時間加熱撹拌を行った。このようにして末端修飾EPRを含むトルエン溶液を得た。

〔末端水酸基含有EPRの合成〕

上記にて得られたトルエン溶液を 110°C に保ち、窒素ガスを乾燥空気に切り替え、該温度を保ちながら100リットル/hの流量で6時間供給しつづけた後、溶液を分液漏斗に移し、1N塩酸水溶液300mlで3回洗浄し、さらに水300mlで3回洗浄した。有機層に無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥した後、ガラスフィルター（G3）でろ過し、ろ液を濃縮後、得られた黄色オイル状物質を10時間真空乾燥して47.0gのオイル状ポリマーを得た。該ポリマーの分子量（EPR換算）をGPCにより測定したところ、 M_w が2200、 M_n が520、 $M_w/M_n=4.3$ であった。該ポリマー100mgを 25°C で0.6mlの重クロロホルムに溶解させて得たサンプルを $^1\text{H-NMR}$ （日本電子製JEOL G SX-270）を用いて分析をおこなったところ、3.5ppmに水酸基に隣接するメチレン基に基づくシグナルが認められた。すなわち、以下の構造の末端を有するEPRが存在することを確認した。また、積分値から水酸基含量は2.4mol%と算出された。

【0122】

【化7】



【 0 1 2 3 】

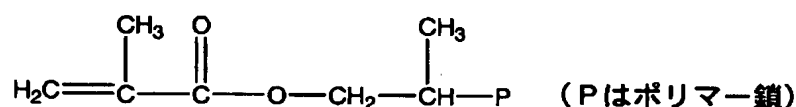
【 E P R マクロモノマーの合成 】

充分窒素置換した 100 ml シュレンク管に、上記にて得られた末端水酸基含有 E P R 20 g を入れ、トルエン 20 ml およびトリエチルアミン 2.7 ml、メタクリル酸クロリド 2.5 ml を加えて室温で 3.5 時間攪拌した。得られた反応液を分液漏斗に移し、1 N 塩酸水溶液 100 ml で 3 回洗浄し、さらに水 100 ml で 3 回洗浄した。有機層に無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥した後、グラスフィルター (G3) でろ過し、ろ液を濃縮後、得られた黄色オイル状物質を 10 時間真空乾燥して 21.1 g の黄色オイル状ポリマーを得た。該ポリマーの分子量 (E P R 換算) を G P C により測定したところ、Mw が 2240、Mn が 690、Mw/Mn = 3.3 であった。

該ポリマー 100 mg を 25℃ で 0.6 ml の重クロロホルムに溶解させて得たサンプルを ¹H-NMR (日本電子製 J E O L G S X - 270) を用いて分析をおこなったところ、1.95 ppm にメタクリロイル基のメチル基、3.8 ~ 4.2 ppm にエステル基に隣接するメチレン基、5.5 および 6.1 ppm にメタクリロイル基のビニル基のシグナルがそれぞれ認められた。すなわち、以下の構造の末端を有する E P R マクロモノマーが存在することを確認した。また、積分値からメタクリロイル基含量は 2.6 mol % と算出され、原料の水酸基がほぼ定量的に変換されていることが判明した。

【 0 1 2 4 】

【 化 8 】



【 0 1 2 5 】

(2) グラフトポリマーの合成

充分窒素置換した 100 ml シュレンク管に、上記にて得られた E P R マクロモノマー 3.0 g を入れ、クロロベンゼン 20 ml およびアゾビスイソブチロニトリル (A I B N) 90 mg を加えて 70℃ で 30 時間加熱攪拌した。得られた反応液を分液漏斗に移し、1 N 塩酸水溶液 100 ml で 3 回洗浄し、さらに水 100 ml で 3 回洗浄した。有機層に無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥した後、グラスフィルター (G3) でろ過し、ろ液を濃縮後、得られたオイル状物質を 10 時間真空乾燥して 2.3 g のオイル状ポリマーを得た。該ポリマーの分子量 (E P R 換算) を G P C により測定したところ、Mw が 46900、Mn が 18800 のピークが検出された。すなわち、E P R マクロモノマーが重合して E P R を側鎖に持つグラフトポリマーが生成した。

【 0 1 2 6 】

【 発明の効果 】

ポリオレフィン製造用触媒として工業的に広く用いられている固体状チタン触媒やメタロセン触媒等の遷移金属化合物を成分として含有する配位重合触媒により製造したポリオレフィンマクロモノマーを用いることにより、リビング重合によって得られる分子量分布 (Mw/Mn) の狭いポリプロピレン系重合体に限定されることなく様々な種類のポリオレフィンを側鎖に導入した、成形加工性の良好なポリオレフィンセグメントを有するグラフトポリマー、およびその製造方法を提供することができる。

フロントページの続き

(72) 発明者 松木 智昭

千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

(72) 発明者 柏 典夫

千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

F ターム (参考) 4J027 AA08 BA04 BA05 BA06 BA07 BA08 BA10 BA11 BA12 BA13
BA14 BA17 CA04 CB04 CB05 CB09 CC02